

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

#6

In re application of

Hisashi WATANABE, et al.

Appln. No.: 09/361,118

Filed: July 27, 1999



Group Art Unit: 1755

Examiner: Unknown

For: ALUMINA SINTERED BODY AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith are certified copies of Japanese Patent Application No. 213947/98 and Japanese Patent Application No. 356002/98, the priority documents on which claims to priority were made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,

A handwritten signature in cursive script, appearing to read "J. Frank Osha".

J. Frank Osha
Registration No. 24,625

SUGHRUE, MION, ZINN,
MACPEAK & SEAS, PLLC
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20037-3212
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860
Enclosures: Japanese Patent Application No. 213947/98
Japanese Patent Application No. 356002/98
Date: October 8, 1999

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

Watanabe et al
App'n 09/361,118
Filed 7/27/99
Q 55086
1 of 2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月
Date of Application: 1998年 7月29日

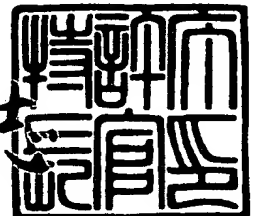
出願番号
Application Number: 平成10年特許願第213947号

出願人
Applicant(s): 住友化学工業株式会社

1999年 7月13日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山建志



出証番号 出証特平11-3049535

【書類名】 特許願

【整理番号】 P149478

【提出日】 平成10年 7月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C04B 35/10

【発明の名称】 アルミナ焼結体およびその製造方法

【請求項の数】 8

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 渡邊 尚

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 内田 義男

【特許出願人】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

 【代表者】 香西 昭夫

【代理人】

 【識別番号】 100093285

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 久保山 隆

 【電話番号】 06-220-3404

【選任した代理人】

 【識別番号】 100094477

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 神野 直美

 【電話番号】 06-220-3404

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9701007

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルミナ焼結体およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 実質的に破砕面を有さない、多面体一次粒子よりなり、六方細密格子である α アルミナの六方格子面に平行な最大粒子径をD、六方細密格子面に垂直な粒子径をHとした場合に、 D/H 比が0.5以上3.0以下である α アルミナ粒子からなり、該 α アルミナ粒子の数平均粒径が $0.01\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下であり、累積粒度分布の微粒側からの累積10%、累積90%の粒径をそれぞれD10、D90としたときに $D90/D10$ の値が10以下の粒度分布である純度99.99%以上のアルミナ粉末を成形後、該成形体を大気雰囲気中で $1500^{\circ}\text{C}\sim 1800^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で焼結することにより、得られた焼結体に存在するポアの最大径が $10\mu\text{m}$ 以下であり、単位面積当たり存在する最大径 $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下のポアの数 1mm^2 当り20個以下であり、アルミニウム以外の不純物元素量が100ppm未満であるアルミナ焼結体の製造方法。

【請求項2】 純度99.99%以上のアルミナ粉末が湿式による目開き $5\mu\text{m}$ 以上の篩別をおこなった場合に篩上残留物が100ppm以下である請求項1に記載のアルミナ焼結体の製造方法。

【請求項3】 成形体に成形する手段として、一軸プレス成形または冷間静水圧プレスにより乾式成形する請求項1または2に記載のアルミナ焼結体の製造方法。

【請求項4】 成形体に成形する手段として、該アルミナ粉末以外に焼結助剤としての作用を有する添加物を添加しない請求項1～3に記載のアルミナ焼結体の製造方法。

【請求項5】 成形体に成形する手段として、該アルミナ粉末に水もしくは有機溶媒、有機バインダー、可塑剤、離型剤を添加したスラリーを調製し、該スラリーをスプレードライヤーにて乾燥することにより得られた造粒体を原料とする請求項1～4に記載のアルミナ焼結体の製造方法。

【請求項6】 成形体に成形する手段として、該アルミナ粉末に水もしくは有機溶媒、有機バインダー、可塑剤、離型剤を添加したスラリーを調製し、該スラ

リーを用いてスリップキャスト法、遠心キャスト成形法、押出し成形法またはドクターブレード法により湿式成形する請求項1～4に記載のアルミナ焼結体の製造方法。

【請求項7】スラリーを調製する手段として、超音波照射のみあるいは機械的攪拌を行いながら超音波照射する請求項5または6に記載のアルミナ焼結体の製造方法。

【請求項8】ポアの最大径が $10\mu\text{m}$ 以下であり、単位面積当たり存在する最大径 $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下のポアの数 1mm^2 当たり20個以下であり、アルミニウム以外の不純物元素量が100ppm未満であるアルミナ焼結体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、純度が高く、ポアが少ないアルミナ焼結体およびその製造方法に関し、主として半導体産業における異物の付着や吸着を防ぐ製品の材料（例えば、シリコンウェハーの洗浄、移動、表面処理等の操作時に使用される真空チャック、ピンセット、ハンド等の製品の材料）として、また、ポアのないことが要求される製品の材料（例えば、ハードディスク用の基板や磁気ヘッド用基板等の材料、各種工業用ミラー等の材料）として、好適なアルミナ焼結体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体産業におけるシリコンウェハーの洗浄、移動、表面処理等の操作時に使用される真空チャック、ピンセット、ハンド等は、シリコンウェハーへの金属元素の混入、汚染を避けるため、一般にセラミックス材料が使用されている。そしてこのセラミックス材料として、多くの場合アルミナや炭化珪素の焼結体が用いられている。

【0003】

上記のアルミナや炭化珪素の原料粉末は、通常、一次粒子が $0.5\mu\text{m}$ 以下の微粒子であるが、形状は楕円球や破砕面を有する多角形体であり、粒子内部も不

均質で多数の欠陥を有するものである。また、重量累積粒度分布を測定すると、微粒側からの累積10%粒径、累積90%粒径をそれぞれD10、D90とした場合、D90/D10が10より大きい凝集体が多く含まれ、この凝集体を単一粒子に分散するためには、ボールミルや振動ミル等による強力な粉砕工程が必要である。

上記の原料粉末から作製されたセラミックス焼結体製品は、通常シリコンウェハーに接触する部分を鏡面研磨して使用されるが、そのセラミックス焼結体自体が有するポアにゴミ等の異物が付着するという欠点があった。

さらにはこれらのセラミックス焼結体に担持したままシリコンウェハー等を熱処理あるいはプラズマエッチング等の処理をおこなうと、セラミックス材料に焼結助剤として添加したMgや不純物のNa等がウェハーを汚染するという欠点があった。

このようにセラミックス材料の研磨面のポアに付着したゴミ等の異物や、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属が、半導体素子の製造工程中に混入することになる。そして半導体素子の高密度化、高集積度化が進むにつれ、これらの異物が製造工程中に混入してくることが、特に問題となってきた。

【0004】

こうした問題に対し、これまでに特開平9-2864号公報には、焼結助剤としてMgO等を0.01重量%～1重量%添加する方法が記載されているが、このようなセラミックス材料では熱拡散炉、プラズマエッチング処理、CVD装置での使用の際にMg等が半導体製品に不純物として拡散する問題があった。

また、特開平5-279114号公報にはSiO₂、周期表第2a族元素化合物を添加してボイドの発生を抑制することができるアルミナ焼結体が記載されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、アルミニウム以外の不純物元素量が100ppm未満と少なく、またポアが極めて少ないアルミナ焼結体を提供することであり、またその製造にあたって、焼結助剤を用いることなく大気雰囲気中で簡便な製造方法を確立

することにより、半導体産業における不純物の付着や吸着を防ぐ製品の材料を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく、鋭意研究を重ねた結果、ある種の純度99.99%以上のアルミナ粉末を用いることによって、焼結助剤を用いることなく、ポアが極めて少ないアルミナ焼結体を得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、下記の(1)～(8)を提供する。

【0007】

(1) 実質的に破砕面を有さない、多面体一次粒子よりなり、六方細密格子である α アルミナの六方格子面に平行な最大粒子径をD、六方細密格子面に垂直な粒子径をHとした場合に、 D/H 比が0.5以上3.0以下である α アルミナ粒子からなり、該 α アルミナ粒子の数平均粒径が $0.01\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下であり、累積粒度分布の微粒側からの累積10%、累積90%の粒径をそれぞれD10、D90としたときに $D90/D10$ の値が10以下の粒度分布である純度99.99%以上のアルミナ粉末を成形後、該成形体を大気雰囲気中で 1500°C ～ 1800°C の温度範囲で焼結することにより、得られた焼結体に存在するポアの最大径が $10\mu\text{m}$ 以下であり、単位面積当たり存在する最大径 $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下のポアの数 1mm^2 当り20個以下であり、アルミニウム以外の不純物元素量が100ppm未満であるアルミナ焼結体の製造方法。

(2) 純度99.99%以上のアルミナ粉末が湿式による目開き $5\mu\text{m}$ 以上の篩別をおこなった場合に篩上残留物が100ppm以下である上記(1)に記載のアルミナ焼結体の製造方法。

(3) 成形体に成形する手段として、一軸プレス成形または冷間静水圧プレスにより乾式成形する上記(1)または(2)に記載のアルミナ焼結体の製造方法。

(4) 成形体に成形する手段として、該アルミナ粉末以外に焼結助剤としての作用を有する添加物を添加しない上記(1)～(3)に記載のアルミナ焼結体の製造方法。

(5) 成形体に成形する手段として、該アルミナ粉末に水もしくは有機溶媒、有機バインダー、可塑剤、離型剤を添加したスラリーを調製し、該スラリーをスプレードライヤーにて乾燥することにより得られた造粒体を原料とする上記(1)～(4)に記載のアルミナ焼結体の製造方法。

(6) 成形体に成形する手段として、該アルミナ粉末に水もしくは有機溶媒、有機バインダー、可塑剤、離型剤を添加したスラリーを調製し、該スラリーを用いてスリップキャスト法、遠心キャスト成形法、押出し成形法またはドクタープレート法により湿式成形する上記(1)～(4)に記載のアルミナ焼結体の製造方法。

(7) スラリーを調製する手段として、超音波照射のみあるいは機械的攪拌を行いながら超音波照射する上記(5)または(6)に記載のアルミナ焼結体の製造方法。

(8) ポアの最大径が $10\mu\text{m}$ 以下であり、単位面積当たり存在する最大径 $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下のポアの数 1mm^2 当たり20個以下であり、アルミニウム以外の不純物元素量が 100ppm 未満であるアルミナ焼結体。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明において、原料とするアルミナ粉末は、実質的に破砕面を有さない、多面体一次粒子からなり、六方細密格子である α アルミナの六方格子面に平行な最大粒子径をD、六方細密格子面に垂直な粒子径をHとした場合に、 D/H 比が0.5以上3.0以下である α アルミナ粒子からなり、該 α アルミナ粒子の数平均粒径が $0.01\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下であり、累積粒度分布の微粒側からの累積10%、累積90%の粒径をそれぞれD10、D90としたときに $D90/D10$ の値が10以下の粒度分布を有し、湿式による目開き $5\mu\text{m}$ の篩別を行った場合に篩上残留物が 100ppm 以下である、純度99.99%以上のアルミナ粉末である。

【0009】

本発明のアルミナ原料として用いることの出来るアルミナ原料として、原料に

遷移アルミナまたは熱処理により遷移アルミナとなるアルミナ粉末を、塩化水素を含有する雰囲気ガス中にて焼成することにより得られる α アルミナ粉末を挙げることができ、特開平6-191833号公報あるいは特開平6-191836号公報等に記載の α アルミナの単結晶粒子よりなるアルミナ純度が99.99%以上の高純度であるアルミナ粉末の製法に準じて得られる。

【0010】

アルミナ純度が99.99%以上の高純度であることに加え、一次粒子が均質で内部に欠陥を有さず、多面体形状の、D/H比が0.5以上3.0以下の粒子で、一次粒子同士が凝集していない単一粒子粉末を原料とすると、粒度分布がシャープなために粒成長が焼結体全体で均一に進行し、焼結体粒内あるいは粒界にポアが取り残されにくいこと、成形体中の粒子配列が均一で成形体密度が高いこと、さらには原料中の不純物による局所的な異常粒成長が進行しポアが残留することがないため、焼結体密度 3.970 g/cm^3 以上の高密度が達成できる。

【0011】

本発明の原料とするアルミナ粒子の一次粒子の平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ を越えると、得られる焼結体中にポアが残存する、すなわち光学顕微鏡により計数される最大径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、単位面積当たり存在する最大径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下のポアが多くなるため好ましくない。また、粒度分布が前記に規定したようにシャープでなければ成形体中の粒子配列が不均一になり、局所的な粒成長が生じ、ポアが残存するので好ましくない。さらには純度が99.99%未満では半導体製品へ不純物が混入する原因となるため、あるいは不純物により局所的な異常粒成長が進行しポアが残留するため、好ましくない。

【0012】

本発明は上記アルミナ原料粉末に、焼結助剤としての作用を有するアルミニウム以外の元素の酸化物あるいは塩類等の添加物を添加しないことを特徴とする。その結果、得られた焼結体に存在するポアの最大径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、単位面積当たり存在する最大径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下のポアの数 1 mm^2 当り20個以下であり、アルミニウム以外の不純物元素量が 100 ppm 未満であるアルミナ焼結体が取得できる。アルミニウム以外の元素の酸化物あるいは塩類を添

加することは、該アルミナ焼結体が淡黄色や淡赤色に着色したり、半導体製造部品として熱拡散炉、プラズマエッチング処理、CVD装置での使用の際にこれらの元素が半導体製品に不純物として拡散するので好ましくなく、さらにはアルミニウム以外の元素の存在により、焼結体に異常粒成長が発現し、焼結体密度が 3.970 g/cm^3 未満となる場合があるため好ましくない。

【0013】

本発明において、原料とするアルミナ粉末は純度99.99%以上のものであるが、原料中に含まれている0.01重量%未満のアルミニウム以外の元素の酸化物あるいは塩類、または1000℃以下の加熱により原料中より除去できる1重量部未満の水、有機物、ハロゲンは本発明のアルミナ焼結体の特徴を損うものではなく、許容されるものである。

【0014】

ここで本発明のアルミナ焼結体の製造方法について説明すると、まず本発明では、上記アルミナ原料粉末に水もしくは有機溶媒、有機バインダー、可塑剤、分散剤を混合し、スラリーを調整する。次に該スラリーを用いて成形し、得られた成形体を大気雰囲気中、1500～1800℃の温度範囲で焼結して目的とするアルミナ焼結体を製造する。

【0015】

有機バインダーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、各種アクリル系ポリマー、メチルセルロース、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール系、各種ワックス、各種多糖類を用いることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0016】

溶媒としては使用するバインダーの種類や成形方法によって異なり、例えばスプレードライヤーにより顆粒を製造する場合に用いる、ポリビニルアルコールでは水が主に用いられる。またドクターブレード法によりシートを作製する場合に用いる、ポリビニルブチラール系ではメチルエチルケトン、トルエン等の有機溶媒が用いられるが、本発明は必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0017】

分散剤としては、溶媒が水の場合は主にポリアクリル酸のアンモニウム塩（例えば商品名；SN-D5468、サンノブコ（株）品）が用いられる。また有機溶媒の場合にはオレイン酸エチル、ソルビタンモノオレート、ソルビタントリオレート、ポリカルボン酸系等が用いられるが、特に本発明で原料とするアルミナ原料粉末には、ポリエステル系（商品名；テキサホール3012、サンノブコ（株）品）が好ましいが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0018】

可塑剤は用いる有機バインダーによって異なるが、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチエレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、各種エステル系等が用いられる。特に有機溶媒を用いる場合には、ジブチルフタレート、フタル酸ジエチルヘキシル等が用いられるが、本発明は必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0019】

また、本発明において、その他の添加剤として、離型剤や凝集剤やpH調整剤を添加することもできる。

【0020】

次に、スラリーの調整法および成形法について説明すると、まず前記アルミナ原料粉末、溶媒、分散剤を適量配合し、機械的な攪拌混合をおこなう。このときにボールミルによる混合は広く一般におこなわれていることであるが、本発明において原料とするアルミナ粉末は、凝集が少なく粒子形状ならびに粒子径が揃った粉末であるため、超音波槽を用いて外部より超音波を照射すること、あるいは超音波ホモジナイザーにより超音波を照射することによって、溶媒中で容易に分散し、均一なスラリーとなることが特徴である。またセラミックスボール等のメディアを使用しない分散方法は、アルミニウム以外の酸化物あるいは塩類の混入を避ける意味で好ましい。超音波は槽容量40リットルの場合、出力1000ワット以上、周波数10キロヘルツ以上好ましくは25キロヘルツ以上の照射能力が望ましい。攪拌混合時間は該スラリーの容量によって異なるが、例えばスラリー量が10リットルの場合、30分以上おこなうことが望ましい。このように原料粉末を十分に分散させた後、有機バインダーを混合する。この混合は、例えば

、スラリー量が10リットルの場合、1時間以上おこなうことが望ましい。

【0021】

前記のように調整したスラリーを減圧下において、脱泡してもよい。また各種消泡剤を用いてもよい。またその後の成形方法によって、各種pH調整剤や凝集剤の添加により粘度を50～10000センチポイズとしてもよい。たとえばスプレードライヤーによる造粒では球形の顆粒を作製するために、アルミナスラリーの粘度は塩酸水溶液やアンモニア水等によるpH調整で、300～400センチポイズに調整することが好ましい。さらには静置沈降や遠心分離やロータリーエバポレーター等による減圧濃縮等により、スラリー中のアルミナ濃度を高めることもできる。たとえばドクターブレード法による成形ではロータリーエバポレーターによりスラリー中のトルエン溶媒を揮発させることにより粘度を3000～5000センチポイズとすることが好ましい。

【0022】

本発明において、成形方法としては、前記スラリーを用いて、スリップキャスト法、遠心キャスト成形法、押出し成形法等慣用の方法を用いることができる。また前記スラリーをスプレードライ等により顆粒状とした後、プレス成形や冷間静水圧プレス成形することができる。さらには前記スラリーを用いてドクターブレード法によりシート状に成形することもできる。

【0023】

冷間静水圧プレス成形の場合、前記スラリーをスプレードライ等により顆粒状とし、この顆粒を50～500Kg/cm²、好ましくは200～300kg/cm²の圧力で一軸プレス成形した後、冷間静水圧プレス成形機にて0.5～3t/cm²、好ましくは1.0～1.5t/cm²で等方的に加圧し、得られた成形体を所定の形状に加工する。また本発明の原料アルミナ粉末にいかなる焼結助剤としての作用を有する添加物も加えず、そのまま成形型に充填し、上記の圧力で一軸プレス成形もしくは冷間静水圧プレス成形することもできる。

【0024】

上記の成形法で得られた成形体は、500～1000℃の温度範囲で1時間以上、好ましくは800～900℃の範囲で3時間以上焼成し、脱脂する。その後

、空气中で1500～1800℃の範囲、好ましくは1600～1700℃の範囲で焼結して目的とするアルミナ焼結体を製造する。焼結温度が1500℃より低いと充分緻密化せず、また、1800℃よりも高い温度で焼結すると、焼結体粒径が大きくなり、ポアが残存するため好ましくない。

【0025】

【実施例】

次に、本発明の実施例を挙げ、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0026】

なお、本発明に於ける各種の測定は次のようにして行った。

(1) D10、D90の測定（重量累積粒度分布の測定）

マスターサイザー（マルバーン社製）を使用し、レーザー回折散乱法により測定した。測定のために準備したアルミナスラリーは、アルミナ粉末2.5gに対し、ヘキサメタリン酸ナトリウムの0.5重量%水溶液を25g添加し、該混合溶液をホモジナイザーにより超音波を2分間照射したものである。

【0027】

(2) 湿式ふるい

アルミナ1000gに対し、蒸留水を1000g添加した後、容量6リットルの超音波槽（周波数28kHz、出力200W）で30分間攪拌しながら超音波を照射した。一方、蒸留水を満たしたビーカーに、袋状にした目開き5μmのナイロンメッシュを浸漬した。このナイロンメッシュ袋の中にさきに調製したアルミナスラリーを全量流し込み、ビーカーごと超音波槽を用いて超音波を照射した。これによりアルミナ粒子がナイロンメッシュを通過しビーカーの中に移動する。20分後ナイロンメッシュ袋を引き上げ、袋外側を十分洗浄したのち、乾燥し重量増加を測定した。その重量増加をアルミナ仕込み量1000gで除し、5μm篩上残査量とした。

【0028】

(3) D/H比の測定

走査電子顕微鏡（SEM、日本電子株式会社：T-300）を使用して粉末粒

子の写真を撮影し、その写真から5個ないし10個の粒子を選択して画像解析をおこない、その平均値として求めた。

【0029】

(4) アルミナ焼結体研磨面のポア数ならびにポア径の測定

ポア数は光学顕微鏡（株式会社オリンパス光学工業；BH-2）を使用して焼結体の鏡面研磨面の写真（倍率50倍）を撮影し、その写真に黒点としてあらわれるポアの数を目視で計数し、 1 mm^2 当りの個数に換算した。鏡面研磨はアルミナ焼結体を#800のダイヤモンド砥石で粗削りし、平面とした後、 $3\text{ }\mu\text{m}$ の多結晶ダイヤモンドスラリーと銅定盤研磨器（日本エンギス社ハイプレスラッピングシステム）を用いておこなった。研磨時の面圧は 300 g/cm^2 以上とし、60分間以上研磨した。さらに当該表面のスクラッチを除くために $1\text{ }\mu\text{m}$ の多結晶ダイヤモンドスラリーで30分間以上研磨をおこなった。ポア径は円ではない、楕円や不定形である場合、該ポアの最大径あるいは対角線の長軸をポア径として計測した。

【0030】

実施例 1

本実施例 1 では住友化学工業株式会社製 α アルミナ粉末（商品名スミコランダム AA04）を原料とした。該アルミナ粉末は実質的に破砕面を有しない、8～20面の多面体粒子よりなり、SEM写真により測定した一次粒子径は $0.4\text{ }\mu\text{m}$ であった。重量累積粒度分布を測定した結果、D90が $1.48\text{ }\mu\text{m}$ 、D10が $0.31\text{ }\mu\text{m}$ であり、D90/D10は4.8であった。湿式による目開き $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上の篩別をおこなった場合に篩上残留物が5 ppmであった。

【0031】

上記 α アルミナ粉末 AA04；5 Kg、水（溶媒）；3 Kg、SN-D5468 [サンノプコ（株）品；分散剤]；62.5 g を超音波を照射しながら、30分間攪拌混合をおこなった。その後有機バインダーとしてポリビニルアルコール [（株）クラレ品；商品名 PVA205c] の10重量%溶液を750 g、可塑剤としてポリエチレングリコール（試薬；重合度400）を25 g、滑剤としてステアリン酸エマルジョン [中京油脂（株）品；商品名セロゾール920] を1

40 g を全量、同時に添加し、60 分間攪拌混合してスラリーを調製した。

このスラリーを 1 規定の塩酸水溶液 110 ml を添加することにより、粘度を 350 センチポイズに調整したスラリーを、スプレードライヤーにより噴霧乾燥し、顆粒を作製した。この顆粒粉末を金型に充填し、油圧式一軸プレス成形機で 1500 Kg/cm^2 の荷重で、直径；20 mm、高さ；10 mm の円柱成形体を作製した。次にこの成形体を 900°C で 3 時間脱脂し、引続き大気中にて 1650°C で 2 時間焼結した。

【0032】

得られた焼結体の密度をアルキメデス法により計測したところ、 3.974 g/cm^3 であった。またこの焼結体を鏡面研磨し、50 倍の光学顕微鏡で観察したところ、最大径 $10 \mu\text{m}$ より大きなポアは存在せず、最大径 $1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下のポアの数 1 mm^2 あたり 12 個であった。

また、当該焼結体をボロンナイトライド製乳鉢で粉碎した後、ICP 発光分析法により、元素分析をおこなったところ、Fe：5 ppm、Si：12 ppm、Ca：5 ppm、Mg：5 ppm、Na：5 ppm、それ以外の元素は検出限界未満（5 ppm 未満）で、Al 以外の元素の総量は 50 ppm 未満であった。

【0033】

実施例 2

実施例 1 に記載の α アルミナ粉末 AA04；100 g、水（溶媒）；60 g、SN-D5468 [サンノプコ（株）品；分散剤]；1.3 g を超音波を照射しながら、30 分間攪拌混合をおこなった。

このスラリーを減圧下に 30 分間静置し、脱泡した。さらに石膏型を利用したスリップキャスト成形により横；30 mm、縦；50 mm、高さ；5 mm の成形体を作製した。この成形体を大気中 1650°C で 2 時間焼結した。

【0034】

この焼結体の密度をアルキメデス法により計測したところ、 3.977 g/cm^3 であった。また、この焼結体を鏡面研磨し、50 倍の光学顕微鏡で観察したところ、最大径 $10 \mu\text{m}$ より大きなポアは存在せず、最大径 $1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下のポアの数 1 mm^2 あたり 18 個であった。

また、当該焼結体をボロンナイトライド製乳鉢で粉碎した後、ICP発光分析法により、元素分析をおこなったところ、Fe: 9 ppm、Si: 17 ppm、Ca: 6 ppm、Mg: 5 ppm、Na: 5 ppm、それ以外の元素は検出限界未満(5 ppm未満)で、Al以外の元素の総量は60 ppm未満であった。

【0035】

実施例 3

本実施例 3 では住友化学工業株式会社製 α アルミナ粉末(商品名スミコランダム AA03)を原料とした。該アルミナ粉末は実質的に破砕面を有しない、8~20面の多面体粒子よりなり、SEM写真により測定した一次粒子径は0.33 μm であった。重量累積粒度分布を測定した結果、D90が1.38 μm 、D10が0.26 μm であり、D90/D10は5.0であった。湿式による目開き5 μm 以上の篩別をおこなった場合に篩上残留物が7 ppmであった。

上記一次粒子径が0.33 μm のアルミナ粉末を金型に充填し、油圧式一軸プレス成形機で200 Kg/cm²の荷重で、直径; 20 mm、高さ; 10 mmの円柱成形体を作製した。次にこの成形体を圧力; 1000 Kg/cm²で冷間静水圧成形をおこなった。この成形体を大気中にて900℃で3時間脱脂し、引続き大気中にて1550℃で2時間焼結した。

【0036】

この焼結体の密度をアルキメデス法により計測したところ、3.983 g/cm³であった。またこの焼結体を鏡面研磨し、50倍の光学顕微鏡で観察したところ、最大径10 μm より大きなポアは存在せず、最大径1 μm 以上10 μm 以下のポアは1 mm²あたり5個であった。

また当該焼結体をボロンナイトライド製乳鉢で粉碎した後、ICP発光分析法により、元素分析をおこなったところ、Si: 11 ppm、Na: 5 ppm、それ以外の元素は検出限界未満(5 ppm未満)で、Al以外の元素の総量は50 ppm未満であった。

【0037】

実施例 4

本実施例 4 では住友化学工業株式会社製 α アルミナ粉末（商品名スミコランダム AA07）を原料とした。該アルミナ粉末は実質的に破砕面を有しない、8～20 面の多面体粒子よりなり、SEM 写真により測定した一次粒子径は $0.7\ \mu\text{m}$ であった。重量累積粒度分布を測定した結果、D90 が $2.08\ \mu\text{m}$ 、D10 が $0.57\ \mu\text{m}$ であり、D90/D10 は 3.6 であった。湿式による目開き $5\ \mu\text{m}$ 以上の篩別をおこなった場合に篩上残留物が 4 ppm であった。

【0038】

上記 α アルミナ粉末 AA07；5 Kg、水（溶媒）；3 Kg、SN-D5468 [サンノプコ（株）品；分散剤]；62.5 g を超音波を照射しながら、30 分間攪拌混合をおこなった。その後有機バインダーとしてアクリル系エマルジョン [（株）大日本インキ；商品名ボンコート 3981] の 40 重量% 溶液を 250 g、滑剤としてステアリン酸エマルジョン [中京油脂（株）品；商品名セロゾール 920] を 140 g を全量、同時に添加し、60 分間攪拌混合してスラリーを調製した。

【0039】

このスラリーを 1 規定の塩酸水溶液 110 ml を添加することにより、粘度を 350 センチポイズに調整したスラリーを、スプレードライヤーにより噴霧乾燥し、顆粒を作製した。この顆粒粉末を金型に充填し、油圧式一軸プレス成形機で 1500 Kg/cm^2 の荷重で、直径；20 mm、高さ；10 mm の円柱成形体を作製した。次にこの成形体を大気中にて 900°C で 3 時間脱脂し、引続き大気中にて 1750°C で 2 時間焼結した。

【0040】

得られた焼結体の密度をアルキメデス法により計測したところ、 3.971 g/cm^3 であった。またこの焼結体を鏡面研磨し、50 倍の光学顕微鏡で観察したところ、最大径 $10\ \mu\text{m}$ より大きなポアは存在せず、最大径 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下のポアは 1 mm^2 あたり 15 個であった。

また当該焼結体をボロンナイトライド製乳鉢で粉碎した後、ICP 発光分析法により、元素分析をおこなったところ、Fe：10 ppm、Na：9 ppm、それ以外の元素は検出限界未満（5 ppm 未満）で、Al 以外の元素の総量は 50

ppm未満であった。

【0041】

比較例 1

本比較例 1 では、純度 99.990%、一次粒子径 $0.2\ \mu\text{m}$ のアルミナ原料粉末〔住友化学工業（株）品；AKP-30〕を使用した。このアルミナ粉末の一次粒子は多面体形状ではない不定形粒子であり、 D/H が 3 より大きかった。またこの粒子をトンネル型電子顕微鏡で観察したところ粒子内部に多数の欠陥を有していた。このアルミナ粉末の重量累積粒度分布を測定したところ、 D_{90} が $1.28\ \mu\text{m}$ 、 D_{10} が $0.44\ \mu\text{m}$ であり、 D_{90}/D_{10} は 5.1 であった。湿式による目開き $5\ \mu\text{m}$ 以上の篩別をおこなった場合に篩上残留物が 567 ppm であった。

【0042】

上記のアルミナ原料粉末；100 g、水（溶媒）；60 g、SN-D5468（サンノプコ（株）品；分散剤）；1.3 g を超音波を照射しながら、30 分間攪拌混合をおこなった。

このスラリーを減圧下に 30 分間静置し、脱泡した。さらに石膏型を利用したスリップキャスト成形により横；30 mm、縦；50 mm、高さ；5 mm の成形体を作製した。この成形体を実施例 2 と同条件で焼結した。

【0043】

この焼結体の密度をアルキメデス法により計測したところ、 $3.935\ \text{g}/\text{cm}^3$ であった。またこの焼結体を鏡面研磨し、50 倍の光学顕微鏡で観察したところ、最大径 $10\ \mu\text{m}$ より大きなポアが $1\ \text{mm}^2$ あたり 65 個であり、最大径 $10\ \mu\text{m}$ 以下のポアは無数に存在した。

【0044】

比較例 2

比較例 1 のアルミナ原料粉末；5000 g、水（溶媒）；3000 g、SN-D5468〔サンノプコ（株）品；分散剤〕；65 g を超音波を照射しながら、30 分間攪拌混合をおこなった。このスラリーを $2\ \text{mm}\ \Phi$ のアルミナボールを用いて、ボールミル処理をおこなった。ボールミル時間は 2 時間とした。さらにそ

の後有機バインダーとしてポリビニルアルコール〔(株)クラレ；商品名PVA 205c〕の10重量%溶液を1000g、滑剤としてステアリン酸エマルジョン〔中京油脂(株)品；商品名セロゾール920〕を140gを全量、同時に添加し、60分間攪拌混合してスラリーを調製した。

【0045】

このスラリーを1規定の塩酸水溶液110mlを添加することにより、粘度を350センチポイズに調整したスラリーを、スプレードライヤーにより噴霧乾燥し、顆粒を作製した。この顆粒粉末を金型に充填し、油圧式一軸プレス成形機で 1500 Kg/cm^2 の荷重で、直径；20mm、高さ；10mmの円柱成形体を作製した。次にこの成形体を大気中にて 900°C で3時間脱脂し、引続き大気中にて 1650°C で2時間焼結した。

【0046】

この焼結体の密度をアルキメデス法により計測したところ、 3.945 g/cm^3 であった。またこの焼結体を鏡面研磨し、50倍の光学顕微鏡で観察したところ、最大径 $10\mu\text{m}$ より大きなポアが 1 mm^2 あたり50個であり、最大径 $10\mu\text{m}$ 以下のポアは無数に存在した。

【0047】

比較例3

比較例1に記載したアルミナ粉末を金型に充填し、一軸プレス成形機で 300 Kg/cm^2 の荷重で、直径；20mm、高さ；10mmの円柱成形体を作製した。次にこの成形体を圧力； 3000 Kg/cm^2 で冷間静水圧プレスをおこなった。この成形体を大気中にて 900°C で3時間脱脂し、引続き大気中にて 1750°C で2時間焼結した。

この焼結体の密度をアルキメデス法により計測したところ、 3.950 g/cm^3 であった。またこの焼結体を鏡面研磨し、50倍の光学顕微鏡で観察したところ、最大径 $10\mu\text{m}$ より大きなポアが 1 mm^2 あたり35個であり、最大径 $10\mu\text{m}$ 以下のポアは無数に存在した。

【0048】

【発明の効果】

本発明は、不純物やポアが極めて少ないことから、例えば、半導体産業におけるアルカリ金属およびアルカリ土類金属等の混入、ゴミ等の付着や吸着を避けたい製品（例えば、シリコンウェハーの洗浄、移動、表面処理等の操作時に使用される真空チャック、バキュームピンセット、ハンド等の製品の材料、さらには磁性材料の研磨用治具）として、また、ポアの存在自体を避けたい製品の材料（例えば、ハードディスク基板や磁気ヘッド用基板などの材料、各種工業用ミラー等の材料、ダミーウェハー）として好適なアルミナ焼結体を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アルミニウム以外の不純物元素量が100ppm未満と少なく、またポアが極めて少ないアルミナ焼結体を提供する。

【解決手段】 実質的に破砕面を有さず多面体一次粒子よりなり六方細密格子の α アルミナの六方格子面に平行な最大粒子径をD、六方細密格子面に垂直な粒子径をHの場合に、D/H比が0.5以上3.0以下の α アルミナ粒子からなり α アルミナ粒子の数平均粒径が $0.01\mu\text{m}\sim 1.0\mu\text{m}$ 、累積粒度分布の微粒側からの累積10%、累積90%の粒径をD10、D90としD90/D10の値が10以下の粒度分布の純度99.99%以上のアルミナ粉末を成形後、成形体を大気雰囲気中で $1500^{\circ}\text{C}\sim 1800^{\circ}\text{C}$ で焼結してポアの最大径が $10\mu\text{m}$ 以下で、単位面積当たり存在する最大径 $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ のポア数が20個/ mm^2 以下であり、アルミニウム以外の不純物元素量が100ppm未満のアルミナ焼結体の製法。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】
【識別番号】 000002093
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社
【代理人】 申請人
【識別番号】 100093285
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友化学工業株式会社内
【氏名又は名称】 久保山 隆
【選任した代理人】
【識別番号】 100094477
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友化学工業株式会社内
【氏名又は名称】 神野 直美

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名	住友化学工業株式会社